

10/531270

PCT/JP 03/13147

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

14.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年10月17日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-302825
[ST. 10/C]: [JP2002-302825]

出 願 人
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社

REC'D 27 NOV 2003

WIPO

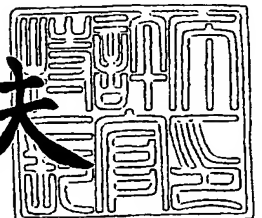
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 TKS-4909

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 E04B 1/682
B01J 35/02

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市西区美賀多台 2-9-4

【氏名】 岩切 浩

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市梅井 2-3-15

【氏名】 幸光 新太郎

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書**【発明の名称】 透明材料に用いるシーリング材****【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 表面に防汚作用を有する材料層が設けられている透明材料と組み合わせて用いられるシーリング材であって、反応性ケイ素基を有するアクリル系又は飽和炭化水素系の重合体からなることを特徴とするシーリング材。

【請求項 2】 透明材料がガラスである請求項 1 記載のシーリング材。

【請求項 3】 透明材料が建築材料である請求項 1 又は 2 のいずれかに記載のシーリング材。

【請求項 4】 表面に光触媒作用を有する材料層が設けられている透明材料と組み合わせて用いられるシーリング材であって、反応性ケイ素基を有するアクリル系又は飽和炭化水素系の重合体からなることを特徴とするシーリング材。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、低汚染性の透明材料に用いるシーリング材（予め成形された所定形状の固体のシーリング材及び液状のシーリング材のいずれも含む。）に関する。

【0002】

【従来の技術】 室温硬化性重合体は硬化前は液状で硬化後はゴム状物となり、シーリング材として用いられる。代表的な室温硬化性シーリング材にはウレタン系、シリコーン系、変成シリコーン系、ポリサルファイド系などのシーリング材が知られている。シーリング材はガラス、金属、石材など建築材料をはじめ種々の材料に対して用いられるが、ガラスなどの透明材料の場合にはガラスを通して光がガラスとシーリング材の界面に到達するため、シーリング材の耐候性が小さいと劣化しガラスとシーリング材の界面で剥離が発生する。このため、ガラスなど透明材料のシーリング材には耐候性に優れるシリコーン系シーリング材が用いられている。しかしながら、シリコーン系シーリング材は内部よりシリコーンオイルなどのシリコン化合物がしみだし被シーリング材料を汚染するという問題がある。

【0003】

最近、建築材料など材料の表面に光触媒作用を有する材料を設け、表面に防汚機能を付与する方法が開発されている。シーリング材としてシリコン系シーリング材を用いるとシリコン系シーリング材に起因する汚染を防止できないばかりでなく、防汚機能そのものも低減するといわれている。上記シリコン系シーリング材に起因する問題を解決するためシリコン系シーリング材にかえて変成シリコン系シーリング材やポリイソブチレン系シーリング材など非シリコン系のシーリング材を用いる方法が考えられる（特許文献1）。

【0004】

ところが、光触媒作用を有する材料が設けられたガラスなど透明材料に非シリコン系シーリング材を使用すると、非シリコン系シーリング材は通常シリコン系シーリング材より安定性に劣るため透明材料を通して入る光によるシーリング材の劣化に加え、光触媒作用により発生した酸化性物質によるシーリング材の劣化が発生する。このため光触媒作用を有する材料が設けられたガラスなど透明材料の表面はシーリング材の劣化に関しきわめてきびしい環境になる。

【0005】

【特許文献1】

特開平10-205013号

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明が解決しようとする課題は光触媒作用を有する材料が設けられたガラスなど透明材料の表面に用いる非シリコン系シーリング材であって、光によって劣化しにくいシーリング材を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 前記課題は次の発明によって解決される。

(1) 表面に防汚作用を有する材料層が設けられている透明材料と組み合わせて用いられるシーリング材であって、反応性ケイ素基を有するアクリル系又は飽和炭化水素系の重合体からなることを特徴とするシーリング材。

(2) 透明材料がガラスである (1) 記載のシーリング材。

(3) 透明材料が建築材料である(1)又は(2)のいずれかに記載のシーリング材。

(4) 表面に光触媒作用を有する材料層が設けられている透明材料と組み合わせて用いられるシーリング材であって、反応性ケイ素基を有するアクリル系又は飽和炭化水素系の重合体からなることを特徴とするシーリング材。

【0008】

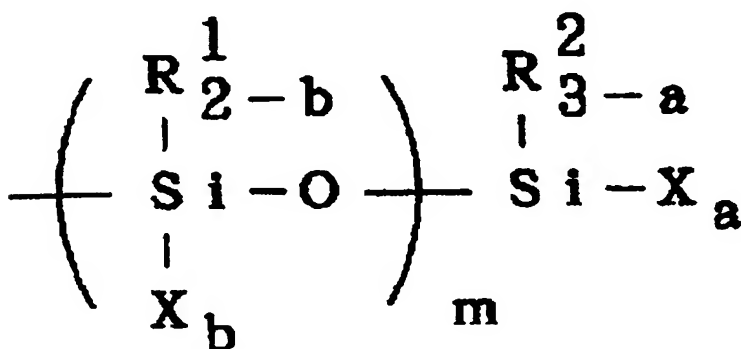
本発明のシーリング材はシリコンオイルが滲み出すことのないアクリル系又は飽和炭化水素系の重合体からなるシーリング材を用いるものである。このようなシーリング材を光触媒膜や親水性膜による防汚処理を施したガラスなど透明材料用いると、光によるシーリング材の劣化はなく、また透明材料の美観を長期に亘って維持することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】 本発明に用いる重合体の反応性ケイ素基は、ケイ素原子に結合した水酸基又は加水分解性基を有し硬化触媒によって触媒される反応によりシロキサン結合を形成することにより架橋しうる基である。代表例としては

【0010】

【化1】

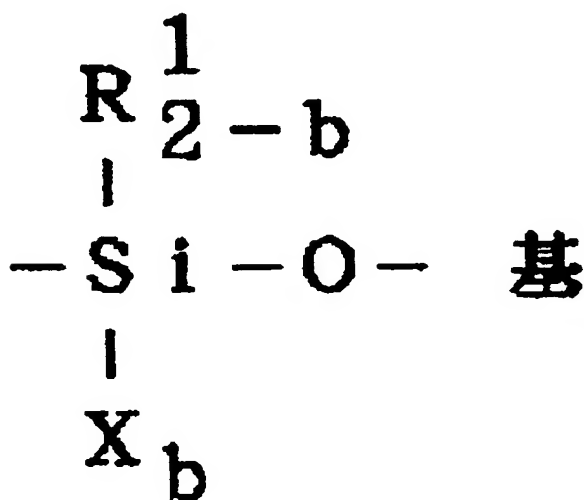


(式中、 R^1 および R^2 は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基または $\text{R}'_3\text{SiO}-$ (R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^1 または R^2

が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。
 Xは水酸基または加水分解性基を示し、Xが2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0、1、2または3を、bは0、1または2を、それぞれ示す。またm個の

【0011】

【化2】



で表される基におけるbは同一である必要はない。mは0～19の整数を示す。
 但し、 $a + (b \text{ の和}) \geq 1$ を満足するものとする。) で表わされる基があげられる。

【0012】

上記Xで示される加水分解性基としては、特に限定されず、従来公知の加水分解性基であればよい。具体的には、例えば水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの内では、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基が好ましく、加水分解性が穏やかで取扱いやすいという観点からアルコキシ基が特に好ましい。

【0013】

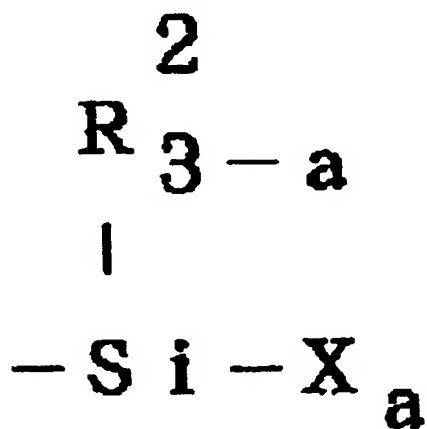
該加水分解性基や水酸基は1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、 $a + (b \text{ の和})$ は1～5の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上結合する場合には、それらは同一であってもよく、異なってもよい。

【0014】

前記反応性ケイ素基を形成するケイ素原子は1個でもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合等により連結されたケイ素原子の場合には、20個程度であってもよい。なお、

【0015】

【化3】



(式中、 R^2 , X は前記と同じ、 a は1, 2または3の整数) で表わされる反応性ケイ素基が、入手が容易である点から好ましい。

【0016】

また上記化1、化2、化3における R^1 および R^2 の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基や、 R' がメチル基、フェニル基等である $\text{R}'_3\text{SiO}-$ で示されるトリオルガノシロキシ基等があげられる。これらの中ではメチル基が特に好ましい。

【0017】

反応性ケイ素基のより具体的な例示としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基、ジ

エトキシメチルシリル基、ジイソプロポキシメチルシリル基が挙げられる。

【0018】

ケイ素原子、特に同一のケイ素原子、に結合している加水分解性基の数が多くなるほど、反応性ケイ素基の反応性が大きくなり、本発明の組成物の硬化速度が大きくなる傾向にある。但し、硬化物の破断伸びは低下することがある。例えばトリメトキシシリル基はジメトキシメチルシリル基より反応性が大きく、トリメトキシシリル基を有する重合体はジメトキシメチルシリル基を有する重合体より反応性が大きく硬化速度が大きくなるが硬化物の破断伸びは小さくなる傾向にある。トリメトキシシリル基を有する重合体を用いたり、トリメトキシシリル基を有する重合体とジメトキシメチルシリル基を有する重合体を併用することにより硬化速度が大きい硬化性組成物を得ることができる。また、同じ重合体に両方の基を導入することによっても硬化速度が大きい硬化性組成物を得ることができる。トリメトキシシリル基を有する重合体など、反応性が大きい重合体の使用量や同じ重合体中の両方の基の割合などは所望の硬化物の破断伸びや硬化速度が得られるように適宜定められる。

【0019】

反応性珪素基は、重合体の1分子中に少なくとも1個、好ましくは1.1～5個存在するのが好ましい。分子中に含まれる反応性珪素基の数が1個未満になると、硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性挙動を発現し難くなる。

【0020】

反応性珪素基は、重合体分子鎖の末端に存在していてもよく、内部に存在していてもよく、両方に存在していてもよい。特に反応性珪素基が分子鎖末端に存在する場合には、最終的に形成される硬化物に含まれる飽和炭化水素系重合体成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度で高伸びのゴム状硬化物が得られ易くなる等の点から好ましい。また、これら反応性珪素基を有する重合体は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0021】

反応性ケイ素基の導入は公知の方法で行えばよい。すなわち、例えば以下の方法が挙げられる。

【0022】

分子中に不飽和基、水酸基、エポキシ基やイソシアネート基等の官能基を有する有機重合体に、この官能基に対してヒドロシリル基、イソシアネート基、水酸基、アミノ基など反応性を示す官能基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。以上の方法のなかで、反応性ケイ素基を有する化合物を有機重合体の末端において反応させる方法が好ましい。

【0023】

本発明のアクリル系重合体の主鎖を構成するアクリル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものをを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸イソウンデシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ミリスチル、(メタ)アクリル酸パルミチル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸エイコシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、

(メタ) アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ) アクリル酸系モノマーなどがあげられる。

【0024】

上記のアクリル系モノマーに加え他のモノマーを併用して使用してよい。他のモノマーとしてはスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。

【0025】

本発明においては、共重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらのアクリル系モノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。アクリル系重合体としては、アクリル酸エステル系重合体が好ましい。なお、アクリル系重合体とはアクリル酸および／あるいはメタクリル酸あるいはこれらの誘導体の重合体を意味し、アクリル酸および／あるいはメタクリル酸を（メタ

）アクリル酸ともいい、誘導体も同様な記載をする場合がある。

【0026】

本発明のアクリル系重合体の分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定した重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）は、特に限定されないが、好ましくは1.8未満であり、より好ましくは1.7以下であり、さらに好ましくは1.6以下であり、なお好ましくは1.5以下であり、特に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。本発明でのGPC測定においては、通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンゲルカラムにておこない、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

【0027】

本発明のアクリル系重合体の数平均分子量は特に制限はないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した場合、3000以上が好ましく、5000以上がより好ましく、10000以上がさらに好ましい。分子量が小さいと、硬化物の高伸びが発現されにくい場合がある。また、同様の場合に、100000以下が好ましく、100000以下がより好ましく、50000以下が更に好ましい。

【0028】

本発明のアクリル系重合体の重合法は、限定はされずパーオキシド系やアゾ系の開始剤を用いる通常のラジカル重合法でもよいが、特開2001-329065号公報に記載されている制御ラジカル重合が好ましく、リビングラジカル重合がより好ましく、原子移動ラジカル重合が特に好ましい。

【0029】

本発明において用いられる飽和炭化水素系重合体は、芳香族環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体を意味する概念であり、本発明に用いる反応性珪素基を有する飽和炭化水素系重合体の骨格となる重合体は、次の方法によって得ることができるものである。

【0030】

(1) エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン等の炭素数が1～

6 のオレフィン系化合物を主単量体として重合させる方法。

(2) ブタジエン、イソプレン等のジエン系化合物を単独重合させるか、上記オレフィン化合物とジエン系化合物とを共重合させた後、水素添加する方法。

【0031】

これらの重合体のうち、末端に官能基を導入し易い、分子量を制御し易い、末端官能基の数を多くすることができる等の点から、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体であるのが好ましい。

【0032】

このイソブチレン系重合体は、単量体単位 of 全てがイソブチレン単位で形成されていてもよく、イソブチレンと共重合性を有する単量体単位をイソブチレン系重合体中の好ましくは50%（重量%、以下同様）以下、更に好ましくは30%以下、特に好ましくは10%以下の範囲で含有していてもよい。

【0033】

このような単量体成分としては、例えば、炭素数4～12のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類等が挙げられる。このような共重合体成分の具体例としては、例えば、1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、 β -ピネン、インデン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げら

れる。

【0034】

これらのイソブチレンと共重合性の単量体としてビニルシラン類やアリルシラン類を使用すると重合体の珪素含有量が増大し、シランカップリング剤として作用し得る基が多くなって、得られる組成物の接着性が向上する。

【0035】

更に、水添ポリブタジエン系重合体や他の飽和炭化水素系重合体においても、イソブチレン系重合体の場合と同様に、主成分となる単量体単位の外に他の単量体単位を含有させてもよい。

【0036】

また、本発明に用いる飽和炭化水素系重合体には、本発明の目的が達成される範囲でブタジエン、イソプレン等のポリエン化合物のような重合後に2重結合の残る単量体単位を少量、好ましくは10%以下、更には5%以下、特に1%以下の範囲で含有させてもよい。

【0037】

この飽和炭化水素系重合体、特にイソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体の数平均分子量は、GPCによるポリスチレン換算分子量で500～100,000程度であるのが好ましく、特に1,000～30,000程度の液状乃至流動性を有するものが取扱い易い等の点から好ましい。更に、分子量分布(M_w/M_n)に関しては、同一分子量における粘度が低くなるという点で M_w/M_n が狭いほど好ましい。

【0038】

反応性珪素基を有する飽和炭化水素系重合体の製造方法について、特にイソブチレン系重合体及び水添ポリブタジエン系重合体の場合を例として説明する。上記の反応性珪素基を有するイソブチレン系重合体のうち、分子末端に反応性珪素基を有するイソブチレン系重合体は、イニファーマと呼ばれる重合法（イニファーマと呼ばれる開始剤と連鎖移動剤を兼用する特定の化合物を用いるカチオン重合法）で得られた末端官能型、好ましくは全末端官能型イソブチレン系重合体を用いて製造することができる。このような製造法は、特開昭63-6003号、同

63-6041号、同63-254149号、同64-22904号、同64-38407号の各明細書等に記載されている。

【0039】

また、分子内部に反応性珪素基を有するイソブチレン系重合体は、イソブチレンを主体とする単量体中に、反応性珪素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類を添加し、共重合させることによって製造される。

【0040】

更に、分子末端に反応性珪素基を有するイソブチレン系重合体を製造する際の重合に当たって、主成分であるイソブチレン単量体以外に反応性珪素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類等を共重合させた後、末端に反応性珪素基を導入することによって、末端及び分子鎖内部に反応性珪素基を有するイソブチレン系重合体を製造することができる

この反応性珪素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類等の具体例としては、例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0041】

水添ポリブタジエン系重合体の製造法については、例えば、まず、末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体の水酸基を -ONa 、 -OK 等のオキシメタル基にした後、

一般式: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}^3-\text{Y}$

(式中、Yは塩素原子、酸素原子等のハロゲン原子であり、 R^3 は、 $\text{-R}^4\text{-}$ 、 $\text{-R}^4\text{-OC(=O)-}$ 、 $\text{-R}^4\text{-C(=O)-}$ (R^4 は炭素数1~20の2価の炭化水素基で、好ましい具体例としてはアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基が挙げられる) で示される2価の有機基で、 -CH_2

ー及びR" -Ph-CH₂- (R" は炭素数1~10の炭化水素基、Phはp-フェニレン基である。) から選ばれる2価の基が特に好ましい。) で示される有機ハロゲン化合物を反応させることにより、末端オレフィン基を有する水添ポリブタジエン系重合体 (以下、末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体ともいう) を製造することができる。

【0042】

末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体の末端水酸基をオキシメタル基にする方法としては、Na、Kのようなアルカリ金属; NaHのような金属水素化物; NaOCH₃ のような金属アルコキシド; NaOH、KOHのような苛性アルカリ等と反応させる方法を挙げることができる。

【0043】

上記の方法においては、出発原料として用いた末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体とほぼ同じ分子量を持つ末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体を得られるが、より高分子量の重合体を得るためには、上記一般式の有機ハロゲン化合物を反応させる前に、塩化メチレン、ビス(クロロメチル)ベンゼン、ビス(クロロメチル)エーテル等の1分子中にハロゲン原子を2個以上含む多価有機ハロゲン化合物と反応させて分子量を増大させた後、上記一般式で示される有機ハロゲン化合物と反応させると、より高分子量で、末端にオレフィン基を有する水添ポリブタジエン系重合体を得ることができる。

【0044】

上記一般式で示される有機ハロゲン化合物の具体例としては、アリルクロライド、アリルブロマイド、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(プロモメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1-ブテニル(クロロメチル)エーテル、1-ヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのうち、安価でかつ容易に反応することからアリルクロライドが好ましい。

【0045】

末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体への反応性珪素基の導入は、分子

鎖末端に反応性珪素基を有するイソブチレン系重合体の場合と同様に、例えば、化1で表わされる基に水素原子が結合したヒドロシラン化合物、好ましくは、化3で表わされる基に水素原子が結合したヒドロシラン化合物を白金系触媒を用いて付加反応させることにより製造することができる。

【0046】

上記シーリング材と組み合わせて用いる透明材料としては、表面に親水性膜や光触媒膜等の防汚作用を有する材料層、特に光触媒作用を有する材料層を設けたものが用いられる。親水性膜としては、無機系酸化物、特にシリカ系酸化物を含有する膜が好適に用いられ、表面を親水性にすることによって汚れが付着し難くなり、また雨水や洗浄水等によってクリーニングし易くなるが、特に光触媒作用によって積極的に汚れを分解する光触媒膜を設けた材料を用いることが好ましい。光触媒微粒子は光照射下で生じる活性酸素種により抗菌・防黴効果を発揮することが知られており、材料の汚れを低減できるのみならず、菌や黴の発生をも防止することが可能となる。

【0047】

透明材料の上に形成される前記光触媒膜としては、従来公知の種々の光触媒膜とすることができ、また、光触媒作用を示す半導体そのものからなる薄膜や、光触媒微粒子のみから形成される薄膜、抗菌性金属又は抗菌性金属化合物の微粒子を担持する光触媒微粒子から形成される薄膜、さらには、光触媒微粒子あるいはさらに必要に応じて抗菌性金属又は抗菌性金属化合物の微粒子を適当な無機系、有機系のバインダーや塗料中に添加、分散した混合物から形成した膜など、種々の態様を含む。また、光触媒膜の構造は、連続薄膜、不連続薄膜、島状分散薄膜等のいずれの構造であってもよく、さらに単一層に限られるものではなく、多層構成としてもよい。さらに、半導体微粒子もしくは半導体微粒子を含む材料からなる光触媒膜と、膜中又は／及び膜表面に酸化剤又は／及び撥油剤あるいはさらに光触媒作用促進剤を添加又は／及び担持させた光触媒膜との二層構造とすることもできる。

【0048】

光触媒作用を有する半導体としては、電子-正孔移動度が比較的大きく、光触

媒作用を有する半導体であればいずれも使用可能であり、例えばTiO₂、SrTiO₃、ZnO、CdS、SnO₂等が挙げられるが、これらの中でも特にTiO₂が好ましい。また、このような光触媒作用を有する半導体と共に銀、銅、亜鉛等の抗菌性金属又は抗菌性金属化合物を共存させれば、例えば抗菌性金属又は抗菌性金属化合物を表面に析出させた半導体微粒子を用いたり、光触媒膜中に半導体微粒子と共に分散させたり、あるいは光触媒膜表面に付着させたりすれば、光が照射されない夜間であっても抗菌・防黴性が維持されるようになる。

【0049】

光触媒作用を有する半導体、抗菌性金属又は抗菌性金属化合物の形態としては、個々の微粒子の形態、光触媒微粒子の表面に抗菌性金属又は抗菌性金属化合物が部分的に（又は一部の粒子は全体的でも構わない）付着している形態、光触媒微粒子の表面にシリカ等の無機質バインダー微粒子が部分的に付着している形態、光触媒微粒子の表面に無機質バインダー微粒子と抗菌性金属又は抗菌性金属化合物が部分的に付着している形態、抗菌性金属又は抗菌性金属化合物が付着している無機質バインダー微粒子が光触媒微粒子の表面に付着している形態など、種々の形態を採用できる。

【0050】

使用する光触媒微粒子の粒径は、約0.005 μ m以上、約1 μ m以下、好ましくは約0.01～0.3 μ mが適当である。粒径が0.005 μ mよりも小さくなると、量子サイズ効果によりバンドギャップが大きくなり、高圧水銀灯等の短波長光を発生する照明下でないと光触媒作用が得られないといった問題がある。また、粒径があまりに小さ過ぎると、取り扱いが困難であったり、バインダー中への分散性が悪くなるという問題も生じてくる。取り扱い性の点からは0.01 μ m以上の粒径が好ましい。一方、粒径が1 μ mを超えると、膜表面に比較的大きな光触媒微粒子が存在することになるため、表面の滑らかさが乏しくなり、また膜表面に露出した粒子が脱落し易くもなる。表面の平滑さ等を考慮すると0.3 μ m以下の粒径が好ましい。

【0051】

光触媒作用を有する半導体のコーティング方法としては、ディップ法、スパッ

タ法、溶射法、スプレー法など種々の方法を用いることができるが、適当な塗料中に光触媒微粒子又はその前駆体、あるいは必要に応じて抗菌性金属又は抗菌性金属化合物の微粒子を分散させ、これを基材にスプレー塗布、乾燥することによってコーティングし、加熱硬化する方法が好ましい。基材やその表面の被膜が高温に耐えられる場合には、上記の種々のコーティング方法で光触媒膜の形成が可能であるが、耐熱性が劣る樹脂材料からなる場合は、高温に加熱することが難しくなる。その場合には、適当な塗料中に光触媒微粒子を分散させ、これを基材にスプレー塗布、乾燥することによってコーティングする方法を採用すればよい。また、光触媒微粒子を分散させた塗料の基材（無機系バインダー）が後述するような中間層の塗料の被膜形成成分と同一の場合、中間層と光触媒層の密着性がより一層向上する効果が得られる。

【0052】

塗料中に光触媒微粒子を分散させ、これをスプレー塗布するコーティング方法の場合、混合する光触媒微粒子の割合は、光触媒膜全体の体積に対し、0.5～50%（ここで50%は、光触媒微粒子の体積と塗料基材の体積が等しいことに相当する。）の範囲にあることが好ましい。光触媒微粒子の割合が0.5%より少なくなると、光触媒作用を発揮する光触媒微粒子の量が不足し、ひいては充分な光触媒作用が得られなくなる。

【0053】

光触媒膜の膜厚は、0.01～10 μm が適当である。膜厚が厚いと光触媒活性を長期間に亘って高く維持でき、また光干渉による着色も減少するなどの利点があるが、10 μm を超える膜厚になると、光触媒膜が剥離し易くなり、また生産性やコストの面からも好ましくない。特に、光触媒膜をコーティングした後、組立時や施工時に剥離が起き易くなる。なお、この程度の膜厚であれば、光触媒膜に白化等の問題を生ずることなく十分に高い透明性を保持できる。

【0054】

また、各種有機材料や有機被膜を形成した材料上に光触媒膜を形成する場合、光触媒作用によって有機基材（有機被膜）が侵されないように、有機基材（有機被膜）と光触媒膜との間に、光触媒作用により侵されない材料からなる膜厚約3

・ $2\mu\text{m}$ 以上、数十 μm 程度以下、好ましくは約 $10\mu\text{m}$ 以下の中間層を介在させることが好ましい。光触媒作用により侵されない中間層としては、シリカ、アルミナ、酸化インジウム、酸化ジルコニウム、 $\text{SiO}_2 + \text{MO}_x$ (MO_x は P_2O_5 、 B_2O_3 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 等の少なくとも1種の金属酸化物)、あるいは窒化物、酸窒化物、硫化物、炭化物、カーボン等のセラミックス、金属などの各種無機材料の薄膜を好適に用いることができる。また、光触媒作用によって侵されない、もしくは非常に侵され難いシリコン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン等の有機材料の薄膜も用いることができる。なお、これらの材料は光触媒微粒子の分散塗料の基剤（バインダー）としても使用できる。

【0055】

さらに、光触媒膜中又は／及び光触媒膜表面に酸化剤又は／及び撥油剤を添加又は／及び担持させることによって、光触媒作用による有機物酸化分解と酸化剤による有機物酸化分解の相乗効果で有機物酸化分解能力を著しく向上させることができ、あるいは光触媒膜と油脂分との化学的親和性を低下させる、すなわち撥油性を高めることができる。このような酸化剤としては、例えば、 Na_2CrO_4 等のクロム酸塩及びクロム酸関連化合物、 KMnO_4 等の過マンガン酸塩、 AgNO_3 等の硝酸塩及び硝酸関連化合物、 CuSO_4 等の硫酸塩、 FeCl_3 等の金属塩化物類、 CuO 、 Ag_2O 等の酸化物などが挙げられる。

【0056】

また、上記酸化剤の他に、光触媒膜中又は／及び光触媒膜表面に、光触媒作用促進剤として Au 、 Ag 、 Pt 、 Pd 、 Cu 等の金属や金属イオン、これらの金属の塩化物、硫化物、硝酸化合物等の金属化合物の少なくとも1種を添加又は／及び担持させることによって、光触媒作用がさらに向上し、汚染をさらに低減することができる。なお、これらの金属や金属化合物の大部分は、前述した抗菌性金属もしくは抗菌性金属化合物としても作用する。

【0057】

また、通常の光触媒膜は、光照射下で水の接触角が小さくなるという親水化と同時に、各種油脂成分の接触角も低下するという親油化現象を起こすことが知られている。すなわち、光照射下の光触媒膜表面は、水のみならず各種油脂成分に

対する化学的親和性に優れているため、油脂分が付着した場合、この油脂分と光触媒膜の界面に水が入り込んで油脂分を浮かび上がらせることが困難となっている。しかし、光触媒膜中又は／及び光触媒膜表面に撥油剤を添加又は／及び担持させて光触媒膜を撥油化し、光触媒膜表面と油脂分の化学的親和性を小さくすれば、油脂分と光触媒膜の界面に水が入り込んで油脂分を浮かび上がらせ易くなり、この浮かび上がった油脂分は水で容易に洗い流すことが可能になる。このような撥油剤としては、フッ素化合物、シリコン化合物等の撥油性を示す化合物が挙げられ、光触媒膜中にこれらの撥油剤を添加したり、光触媒膜表面に塗布するなど、種々の態様で実施できる。

【0058】

本発明のシーリング材には硬化触媒を使用してもしなくてもよいが使用するほうが硬化速度を大きくでき好ましい。硬化触媒を使用する場合には、従来公知のものを広く使用することができる。その具体例としては、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、チタンテトラアセチルアセトナートなどのチタン化合物；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズフタレート、ジブチルスズジオクテート、ジブチルスズジエチルヘキサノレート、ジブチルスズジメチルマレエート、ジブチルスズジエチルマレエート、ジブチルスズジブチルマレエート、ジブチルスズジオクチルマレエート、ジブチルスズジトリデシルマレエート、ジブチルスズジベンジルマレエート、ジブチルスズジアセテート、ジオクチルスズジエチルマレエート、ジオクチルスズジオクチルマレエート、ジブチルスズジメトキシサイド、ジブチルスズジノニルフェノキシサイド、ジブチルスズオキシサイド、ジブチルスズジアセチルアセトナート、ジブチルスズジエチルアセトアセトナート、ジブチルスズオキシサイドとフタル酸エステルとの反応物等の4価のスズ化合物；オクチル酸スズ、ナフテン酸スズ、ステアリン酸スズ、パーサチック酸スズなどの2価のスズ化合物；アルミニウムトリシアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナートなどのジルコニウム化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミ

ン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7 (DBU) などのアミン系化合物、あるいはこれらアミン系化合物のカルボン酸などとの塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノ基を有するシランカップリング剤；などのシラノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒などの公知のシラノール縮合触媒等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種類以上併用してもよい。

【0059】

これらの硬化触媒の使用量は、反応性ケイ素基を有する重合体100重量部に対して、0.1～20重量部程度が好ましく、1～10重量部程度が更に好ましい。硬化触媒の使用量が少なすぎると、硬化速度が遅くなり、また硬化反応が十分に進行しにくくなるので、好ましくない。一方、硬化触媒の使用量が多すぎると、硬化時に局所的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られにくくなるので、好ましくない。

【0060】

本発明のシーリング材においては、縮合触媒の活性をより高めるために、一般式 $R_aSi(OR)_{4-a}$ (式中、Rはそれぞれ独立に、炭素数1～20の置換あるいは非置換の炭化水素基である。さらに、aは0、1、2、3のいずれかである。)で示されるケイ素化合物を添加しても構わない。前記ケイ素化合物としては、限定はされないが、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン等の一般式中のRが、炭素数6～20のアリール基であるものが、組成物の硬化反応を加速する効果が

大きいために好ましい。特に、ジフェニルジメトキシシランやジフェニルジエトキシシランは、低コストであり、入手が容易であるために特に好ましい。このケイ素化合物の配合量は、反応性ケイ素基を有する重合体 100 重量部に対して 0.01~20 重量部程度が好ましく、0.1~10 重量部が更に好ましい。ケイ素化合物の配合量がこの範囲を下回ると硬化反応を加速する効果が小さくなる場合がある。一方、ケイ素化合物の配合量がこの範囲を上回ると、硬化物の硬度や引張強度が低下することがある。

【0061】

本発明のシーリング材には、シランカップリング剤、シランカップリング剤の反応物、またはシランカップリング剤以外の化合物を接着性付与剤として添加することができる。シランカップリング剤の具体例としては、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラ

ン等のエポキシ基含有シラン類； β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス（2-メトキシエトキシ）シラン、N- β -（カルボキシメチル）アミノエチルー γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類； γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；トリス（トリメトキシシリル）イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類等を挙げることができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。シランカップリング剤は、通常、反応性ケイ素基を有する重合体100重量部に対して、0.1～20重量部の範囲で使用される。特に、0.5～10重量部の範囲で使用するのが好ましい。

【0062】

本発明のシーリング材に添加されるシランカップリング剤の効果は、各種被着体に対し、ノンプライマー条件またはプライマー処理条件下で、著しい接着性改善効果を示す。ノンプライマー条件下で使用した場合には、各種被着体に対する接着性を改善する効果が特に顕著である。シランカップリング剤以外の具体例としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等が挙げられる。上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。これら接着性付与剤は添加することにより被着体に対する接着性を改善することができる。

【0063】

本発明のシーリング材は、種々の充填剤を配合することができる。充填剤としては、フュームシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸、およびカーボンブラックの如き補強性充填剤；重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成ク

レー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスバルーン、ガラスマイクロバルーン、フェノール樹脂や塩化ビニリデン樹脂の有機マイクロバルーン、PVC粉末、PMMA粉末など樹脂粉末の如き充填剤；石綿、ガラス繊維およびフィラメントの如き繊維状充填剤等が挙げられる。充填剤を使用する場合、その使用量は反応性ケイ素基を有する重合体100重量部に対して1～300重量部、好ましくは10～200重量部である。

【0064】

これら充填剤の使用により強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレー、および活性亜鉛華などから選ばれる充填剤が好ましく、反応性ケイ素基を有する重合体100重量部に対し、1～200重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で破断伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、およびシラスバルーンなどから選ばれる充填剤を反応性ケイ素基を有する重合体100重量部に対して5～200重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。なお、一般的に炭酸カルシウムは、比表面積の値が大きいほど硬化物の破断強度、破断伸び、接着性の改善効果は大きくなる。もちろんこれら充填剤は1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。脂肪酸表面処理膠質炭酸カルシウムと表面処理がされていない重質炭酸カルシウムなど粒径が 1μ 以上の炭酸カルシウムを併用して用いることができる。

【0065】

シーリング材の作業性（キレなど）向上や硬化物表面を艶消し状にするために、有機バルーン、無機バルーンを添加してもよい。これらの充填剤は表面処理することもでき、1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用することもできる。作業性（キレなど）向上には、バルーンの粒径は 0.1mm 以下が好ましい。硬化物表面を艶消し状にするためには、 $5\sim300\mu\text{m}$ が好ましい。

【0066】

また、直径が0.1mm以上、好ましくは0.1～5.0mm程度の鱗片状または粒状の物質が配合されていると、硬化物は砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面となり、鱗片状物質を用いると鱗片状に起因する凹凸状の表面となる。

【0067】

鱗片状または粒状の物質の好ましい直径、配合量、材料などは特開平9-53063号公報に記載されているように次の通りである。

【0068】

直径は0.1mm以上、好ましくは0.1～5.0mm程度であり、外壁の材質、模様等に合わせて適当な大きさのものが使用される。0.2mm～5.0mm程度や0.5mm～5.0mm程度のものも使用可能である。鱗片状の物質の場合には、厚さが直径の $1/10 \sim 1/5$ 程度の薄さ(0.01～1.00mm程度)とされる。鱗片状または粒状の物質は、シーリング主材内に予め混合されてシーリング材として施工現場に運搬されるか、使用に際して、施工現場にてシーリング主材内に混合される。

【0069】

鱗片状または粒状の物質は、シーリング材組成物100重量部に対して、1～200重量部程度が配合される。配合量は、個々の鱗片状または粒状の物質の大きさ、外壁の材質、模様等によって、適当に選定される。

【0070】

鱗片状または粒状の物質としては、ケイ砂、マイカ等の天然物、合成ゴム、合成樹脂、アルミナ等の無機物が使用される。目地部に充填した際の意匠性を高めるために、外壁の材質、模様等に合わせて、適当な色に着色される。

【0071】

好ましい仕上げ方法などは特開平9-53063号公報に記載されている。

【0072】

また、同様の目的でバルーン(好ましくは平均粒径が0.1mm以上のもの)を用いれば砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面になり、かつ軽量化を図ることができる。バルーンの好ましい直径、配合量、材料などは特開平10

ー 2 5 1 6 1 8 号公報に記載されているように次の通りである。

【0073】

バルーンは、球状体充填剤で内部が中空のものである。このバルーンの方法としては、ガラス、シラス、シリカなどの無機系の材料、および、フェノール樹脂、尿素樹脂、ポリスチレン、サランなどの有機系の材料があげられるが、これらのみに限定されるものではなく、無機系の材料と有機系の材料とを複合させたり、また、積層して複数層を形成させたりすることもできる。無機系の、あるいは有機系の、またはこれらを複合させるなどしたバルーンを使用することができる。また、使用するバルーンは、同一のバルーンを使用しても、あるいは異種の材料のバルーンを複数種類混合して使用しても差し支えない。さらに、バルーンは、その表面を加工ないしコーティングしたものをを使用することもできるし、またその表面を各種の表面処理剤で処理したものをを使用することもできる。たとえば、有機系のバルーンを炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどでコーティングしたり、無機系のバルーンをシランカップリング剤で表面処理することなどがあげられる。

【0074】

砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面を得るには、バルーンは粒径が0.1mm以上であることが好ましい。0.2mm～5.0mm程度や0.5mm～5.0mm程度のものも使用可能である。0.1mm未満のものでは、多量に配合しても組成物の粘度を上昇させるだけで、ざらつき感が発揮されない場合がある。バルーンの配合量は目的とする砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感の程度によって容易に定めることができる。通常、粒径が0.1mm以上のものを組成物中の容積濃度で5～25vol%の範囲となる割合で配合することが望ましい。バルーンの容積濃度が5vol%未満であるとざらつき感がなく、また25vol%を超えると、シーリング材の粘度が高くなり作業性が悪く、硬化物のモジュラスも高くなり、シーリング材の基本性能が損なわれる傾向にある。シーリング材の基本性能とのバランスが特に好ましい容積濃度は8～22vol%である。

【0075】

バルーンを用いる際には特開 2000-154368 号公報に記載されているようなスリップ防止剤、特開 2001-164237 号公報に記載されているような硬化物の表面を凹凸状態に加えて艶消し状態にするためのアミン化合物、特に融点 35℃ 以上の第 1 級および／または第 2 級アミンを添加することができる。

【0076】

バルーン的具体例は特開平 2-129262 号、特開平 4-8788 号、特開平 4-173867 号、特開平 5-1225 号、特開平 7-113073 号、特開平 9-53063 号、特開平 10-251618 号、特開 2000-154368 号、特開 2001-164237 号、WO97/05201 号などの各公報に記載されている。

【0077】

本発明の組成物がシーリング材硬化物粒子を含むと硬化物は表面に凹凸を形成し意匠性を向上させることができる。シーリング材硬化物粒子の好ましい直径、配合量、材料などは特開 2001-115142 号公報に記載されているように次の通りである。直径は 0.1mm～1mm、さらには 0.2～0.5mm 程度が好ましい。配合量は硬化性組成物中に 5～100 重量%、さらには 20～50 重量%が好ましい。材料は、ウレタン樹脂、シリコーン、変成シリコーン、多硫化ゴム等を挙げることができシーリング材に用いられるものであれば限定されないが、変成シリコーン系のシーリング材が好ましい。

【0078】

本発明のシーリング材には可塑剤成分を添加することができる。可塑剤としては特に限定されないが、物性の調整、性状の調節等の目的により、例えば、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシリノール酸メチル等の脂肪族エステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；塩素化パラフィン類；アルキルジフ

エニル、部分水添ターフェニル、等の炭化水素系油；プロセスオイル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類などがあげられる。

【0079】

また、高分子可塑剤を使用することができる。高分子可塑剤を使用すると重合体成分を分子中に含まない可塑剤である低分子可塑剤を使用した場合に比較して、初期の物性を長期にわたり維持し、該硬化物にアルキド塗料を塗布した場合の乾燥性（塗装性ともいう）を改良できる。高分子可塑剤の具体例としては、ビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等の2塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等の2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤；分子量500以上、さらには1000以上のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールあるいはこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体等のポリエーテル類；ポリスチレンやポリ- α -メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロプレン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0080】

これらの可塑剤は単独、または2種以上混合して使用することができる。また可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

【0081】

本発明のシーリング材には特にアクリル成分を有する可塑剤を併用するのが好ましい。アクリル成分を有する可塑剤はアクリル酸エステルやアクリルアミドなどのアクリル系単量体の重合体である。アクリル酸エステルの共重合体を含めた重合体、アクリル酸エステルと他の単量体との共重合体が好ましい。アクリル酸

エステル具体例としては本発明のアクリル系重合体の製造に用いるアクリル酸エステルを例示できる。アクリル酸アルキルエステルが好ましく、特にアクリル酸ブチルやアクリル酸エチルなどの炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルが好ましい。この可塑剤の添加により、硬化性組成物の粘度やスランプ性および組成物を硬化して得られる硬化物の引張強度、破断伸びなどの機械特性が調整できるとともに、アクリル成分を分子中に含まない可塑剤を使用した場合に比較して、良好な接着耐候性を長期にわたり維持できる。

【0082】

上記アクリル成分を有する可塑剤の数平均分子量は、500～15,000が好ましく、さらに好ましくは800～10,000であり、より好ましくは1,000～8,000である。分子量が低すぎると熱や降雨により可塑剤が経時的に流出し、初期の物性を長期にわたり維持できず、耐候性も改善できない傾向にある。また、分子量が高すぎると粘度が高くなり、作業性が悪くなる傾向にある。アクリル成分を有する可塑剤は可塑剤として作用するので、反応性ケイ素基を有する重合体より粘度が小さいのが通常である。特に、アクリル成分を有する可塑剤は反応性ケイ素基を有する重合体より粘度が小さいことが望ましい。数平均分子量に関し、アクリル成分を有する可塑剤は反応性ケイ素基を有する重合体より数平均分子量として1,000以上、さらには2,000以上、特には3,000以上、小さいことが望ましい。アクリル成分を有する可塑剤の数平均分子量はGPCによるポリスチレン換算分子量として測定する。また、分子量分布(M_w/M_n)はGPC(ポリスチレン換算)を用いて測定する。

【0083】

アクリル成分を有する可塑剤の具体例としては、特開平2000-178456号等に提案されているリビングラジカル重合により製造した分子量分布が1.8以下の(メタ)アクリル系重合体が例示できるが、特にこれらに限定されるものではない。また、「工業材料」1998年8月号P.110に記載の東亜合成(株)やジョンソンポリマー(株)により製造されているSGOプロセスによるポリマーも使用できる。SGOポリマーはアクリル酸エステル系単量体を高温、高圧で連続塊状重合によって得ることができる。通常常温で液状で官能基を有し

ないものを用いる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また必要によっては物性に悪影響を与えない範囲でさらに低分子可塑剤と併用してもよい。これらのアクリル成分を有する可塑剤は反応性ケイ素基を有しないアクリル系重合体であってもよいし、反応性ケイ素基を有するアクリル系重合体であってもよい。水酸基を含有するSGOプロセスによるポリマーの水酸基を利用し、反応性ケイ素基を導入できる。反応性ケイ素基を有するアクリル系重合体は反応性可塑剤として作用し、硬化物において可塑剤のブリードがなくなるなどの効果がある。反応性ケイ素基が平均して1分子中に1個を超えて存在すると硬化物の引張特性への影響が大きくなる。分子中に平均して1個以下の反応性ケイ素基を有するアクリル系重合体などのアクリル成分を有する可塑剤が反応性可塑剤としては好ましい。

【0084】

本発明のシーリング材には、必要に応じて生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤を添加しても良い。物性調整剤としては特に限定されないが、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を有するアルコキシシラン類；シリコンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。前記物性調整剤を用いることにより、本発明のシーリング材を硬化させた時の硬度を上げたり、逆に硬度を下げ、破断伸びを出したりし得る。上記物性調整剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0085】

特に、加水分解により分子内に1価のシラノール基を有する化合物を生成する

化合物は硬化物の表面のべたつきを悪化させずに硬化物のモジュラスを低下させる作用を有する。特にトリメチルシラノールを生成する化合物が好ましい。加水分解により分子内に1価のシラノール基を有する化合物を生成する化合物としては、特開平5-117521号公報に記載されている化合物をあげることができる。また、ヘキサノール、オクタノール、デカノールなどのアルキルアルコールの誘導体であって加水分解によりトリメチルシラノールなどの R_3SiOH を生成するシリコン化合物を生成する化合物、特開平11-241029号公報に記載されているトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールあるいはソルビトールなどの水酸基数が3以上の多価アルコールの誘導体であって加水分解によりトリメチルシラノールなどの R_3SiOH を生成するシリコン化合物を生成する化合物をあげることができる。

【0086】

また、特開平7-258534号公報に記載されているようなオキシアルキレン重合体の誘導体であって加水分解によりトリメチルシラノールなどの R_3SiOH を生成するシリコン化合物を生成する化合物もあげることができる。さらに特開平6-279693号公報に記載されている架橋可能な加水分解性ケイ素含有基と加水分解によりモノシラノール含有化合物となりうるケイ素含有基を有する重合体を使用することもできる。

【0087】

物性調整剤は反応性ケイ素基を有する重合体100重量部に対して、0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部の範囲で使用される。

【0088】

本発明のシーリング材には、必要に応じて垂れを防止し、作業性を良くするためにチクソ性付与剤（垂れ防止剤）を添加しても良い。また、垂れ防止剤としては特に限定されないが、例えば、ポリアミドワックス類；水添ヒマシ油誘導体類；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹸類等が挙げられる。これらチクソ性付与剤（垂れ防止剤）は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。チクソ性付与剤は反応性ケイ素基を有する重合体100重量部に対して、0.1～20重量部の範囲で使用される。

【0089】

本発明のシーリング材においては1分子中にエポキシ基を含有する化合物を使用できる。エポキシ基を有する化合物を使用すると硬化物の復元性を高めることができる。エポキシ基を有する化合物としてはエポキシ化不飽和油脂類、エポキシ化不飽和脂肪酸エステル類、脂環族エポキシ化合物類、エピクロルヒドリン誘導体を示す化合物及びそれらの混合物等が例示できる。具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化あまに油、ジー（2-エチルヘキシル）4，5-エポキシシクロヘキサン-1，2-ジカーボキシレート（E-P S）、エポキシオクチルステアレート、エポキシブチルステアレート等があげられる。これらのなかではE-P Sが特に好ましい。硬化物の復元性を高める目的には分子中にエポキシ基を1個有する化合物を用いるのが好ましい。エポキシ化合物は反応性ケイ素基を有する重合体100重量部に対して0.5～50重量部の範囲で使用するのがよい。

【0090】

本発明のシーリング材には光硬化性物質を使用できる。光硬化性物質を使用すると硬化物表面に光硬化性物質の皮膜が形成され、硬化物のべたつきや硬化物の耐候性を改善できる。光硬化性物質とは、光の作用によってかなり短時間に分子構造が化学変化をおこし硬化などの物性的変化を生ずるものである。この種の化合物には有機単量体、オリゴマー、樹脂或いはそれらを含む組成物等多くのものが知られており、市販の任意のものを採用し得る。代表的なものとしては、不飽和アクリル系化合物、ポリケイ皮酸ビニル類あるいはアジド化樹脂等が使用できる。不飽和アクリル系化合物としては、アクリル系又はメタクリル系不飽和基を1ないし数個有するモノマー、オリゴマー或いはそれ等の混合物であって、プロピレン（又はブチレン、エチレン）グリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）ジメタクリレート等の単量体又は分子量10，000以下のオリゴエステルが例示される。具体的には、例えば特殊アクリレート（2官能）のアロニックスM-210，アロニックスM-215，アロニックスM-220，アロニックスM-233，アロニックスM-240，アロニックスM-245；（3官能）のアロニックスM-305，アロニックスM-309，

アロニックスM-310, アロニックスM-315, アロニックスM-320, アロニックスM-325, 及び(多官能)のアロニックスM-400などが例示できるが、特にアクリル官能基を含有する化合物が好ましく、また1分子中に平均して3個以上の同官能基を含有する化合物が好ましい。(以上アロニックスはいずれも東亜合成化学工業株式会社の製品である。)

ポリケイ皮酸ビニル類としては、シンナモイル基を感光基とする感光性樹脂でありポリビニルアルコールをケイ皮酸でエステル化したものの他、多くのポリケイ皮酸ビニル誘導体が例示される。アジド化樹脂は、アジド基を感光基とする感光性樹脂として知られており、通常はジアジド化合物を感光剤として加えたゴム感光液の他、「感光性樹脂」(昭和47年3月17日出版、印刷学会出版部発行、第93頁～、第106頁～、第117頁～)に詳細な例示があり、これらを単独又は混合し、必要に応じて増感剤を加えて使用することができる。なお、ケトン類、ニトロ化合物などの増感剤やアミン類などの促進剤を添加すると、効果が高められる場合がある。

【0091】

光硬化性物質の使用量は、反応性ケイ素基を有する重合体100重量部に対して0.01～20重量部が好ましく、さらには0.5～10重量部範囲が好ましい。0.01重量部以下では耐候性を高める効果が小さく、20重量部以上では硬化物が硬くなりすぎて、ヒビ割れを生じるため好ましくない。

【0092】

本発明の組成物には酸素硬化性物質を使用することができる。酸素硬化性物質には空気中の酸素と反応し得る不飽和化合物を例示でき、空気中の酸素と反応して硬化物の表面付近に硬化皮膜を形成し表面のべたつきや硬化物表面へのゴミやホコリの付着を防止するなどの作用をする。酸素硬化性物質の具体例には、キリ油、アマニ油などで代表される乾性油や、該化合物を変性してえられる各種アルキッド樹脂；乾性油により変性されたアクリル系重合体、エポキシ系樹脂、シリコン樹脂；ブタジエン、クロロプレン、イソプレン、1,3-ペンタジエンなどのジエン系化合物を重合または共重合させてえられる1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン、C5～C8ジエンの重合体などの液状重合体や、これ

らジエン系化合物と共重合性を有するアクリロニトリル、スチレンなどの単量体とをジエン系化合物が主体となるように共重合させてえられるNBR、SBRなどの液状共重合体や、さらにはそれらの各種変性物（マレイン化変性物、ボイル油変性物など）などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらのうちではキリ油や液状ジエン系重合体がとくに好ましい。又、酸化硬化反応を促進する触媒や金属ドライヤーを併用すると効果が高められる場合がある。これらの触媒や金属ドライヤーとしては、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ジルコニウム、オクチル酸コバルト、オクチル酸ジルコニウム等の金属塩や、アミン化合物等が例示される。酸素硬化性物質の使用量は、反応性ケイ素基を有する重合体100重量部に対して0.1～20重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは1～10重量部である。前記使用量が0.1重量部未満になると汚染性の改善が充分でなくなり、20重量部をこえると硬化物の引張り特性などが損なわれる傾向が生ずる。特開平3-160053号公報に記載されているように酸素硬化性物質は光硬化性物質と併用して使用するのがよい。

【0093】

本発明の組成物には酸化防止剤（老化防止剤）を使用することができる。酸化防止剤を使用すると硬化物の耐候性を高めることができる。酸化防止剤としてはヒンダードフェノール系、モノフェノール系、ビスフェノール系、ポリフェノール系が例示できるが、特にヒンダードフェノール系が好ましい。同様に、チヌビン622LD、チヌビン144；CHIMASSORB944LD、CHIMASSORB119FL（以上いずれも日本チバガイギー株式会社製）；MARK LA-57、MARK LA-62、MARK LA-67、MARK LA-63、MARK LA-68（以上いずれもアデカアーガス化学株式会社製）；サノールLS-770、サノールLS-765、サノールLS-292、サノールLS-2626、サノールLS-1114、サノールLS-744（以上いずれも三共株式会社製）に示されたヒンダードアミン系光安定剤を使用することもできる。酸化防止剤の具体例は特開平4-283259号公報や特開平9-194731号公報にも記載されている。酸化防止剤の使用量は、反応性ケイ素

基を有する重合体 100 重量部に対して 0.1～10 重量部の範囲で使用するの
がよく、さらに好ましくは 0.2～5 重量部である。

【0094】

本発明のシーリング材には光安定剤を使用することができる。光安定剤を使用
すると硬化物の光酸化劣化を防止できる。光安定剤としてベンゾトリアゾール系
、ヒンダードアミン系、ベンゾエート系化合物等が例示できるが、特にヒンダー
ドアミン系が好ましい。光安定剤の使用量は、反応性ケイ素基を有する重合体 1
00 重量部に対して 0.1～10 重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ま
しくは 0.2～5 重量部である。光安定剤の具体例は特開平 9-194731 号
公報にも記載されている。

【0095】

本発明のシーリング材に光硬化性物質を併用する場合、特に不飽和アクリル系
化合物を用いる場合、特開平 5-70531 号公報に記載されているようにヒン
ダードアミン系光安定剤として 3 級アミン含有ヒンダードアミン系光安定剤を用
いるのが組成物の保存安定性改良のために好ましい。3 級アミン含有ヒンダード
アミン系光安定剤としてはチヌビン 622LD、チヌビン 144；CHIMAS
SORB 119FL（以上いずれも日本チバガイギー株式会社製）；MARKL
A-57、LA-62、LA-67、LA-63（以上いずれもアデカアーガス
化学株式会社製）；サノール LS-765、LS-292、LS-2626、L
S-1114、LS-744（以上いずれも三共株式会社製）などの光安定剤が
例示できる。

【0096】

本発明のシーリング材には紫外線吸収剤を使用することができる。紫外線吸収
剤を使用すると硬化物の表面耐候性を高めることができる。紫外線吸収剤として
はベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチレート系、置換トリル系及
び金属キレート系化合物等が例示できるが、特にベンゾトリアゾール系が好まし
い。紫外線吸収剤の使用量は、反応性ケイ素基を有する重合体 100 重量部に対
して 0.1～10 重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは 0.2～
5 重量部である。フェノール系やヒンダードフェノール系酸化防止剤とヒンダー

ドアミン系光安定剤とベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を併用して使用するのが好ましい。

【0097】

本発明のシーリング材には、エポキシ樹脂を添加し、弾性接着剤などとして用いることもできる。エポキシ樹脂としては、エピクロルヒドリンービスフェノールA型エポキシ樹脂、エピクロルヒドリンービスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールAのグリシジルエーテルなどの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸グリシジルエーテルエステル型エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N, N-ジグリシジルアニリン、N, N-ジグリシジル-*o*-トルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどのごとき多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などのごとき不飽和重合体のエポキシ化物などが例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているエポキシ樹脂が使用されうる。エポキシ基を少なくとも分子中に2個含有するものが、硬化に際し反応性が高く、また硬化物が3次元的網目をつくりやすいなどの点から好ましい。さらに好ましいものとしてはビスフェノールA型エポキシ樹脂類またはノボラック型エポキシ樹脂などがあげられる。これらのエポキシ樹脂と反応性ケイ素基を有する重合体の使用割合は、重量比で重合体/エポキシ樹脂=100/1~1/100の範囲である。重合体/エポキシ樹脂の割合が1/100未満になると、エポキシ樹脂硬化物の衝撃強度や強靱性の改良効果がえられがたくなり、重合体/エポキシ樹脂の割合が100/1をこえると、重合体硬化物の強度が不十分となる。好ましい使用割合は、硬化性樹脂組成物の用途などにより異なるため一概には決められないが、たとえばエポキシ樹脂硬化物の耐衝撃性、可撓性、強靱性、剥離強度などを改善する場合には、エポキシ樹脂100重量部に対して重合体を1~100重量部、さらに好ましくは5~100重量部使用するのがよい。一方、重合体の硬化物の強度を

改善する場合には、(A)成分+(B)成分100重量部に対してエポキシ樹脂を1~200重量部、さらに好ましくは5~100重量部使用するのがよい。

【0098】

エポキシ樹脂を用いる場合、エポキシ樹脂を硬化させる硬化剤を併用できることは当然である。使用し得るエポキシ樹脂硬化剤としては、特に制限はなく、一般に使用されているエポキシ樹脂硬化剤を使用できる。具体的には、例えば、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペリジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、アミン末端ポリエーテル等の一級、二級アミン類；2, 4, 6-トリリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、トリプロピルアミンのような三級アミン類、及び、これら三級アミン類の塩類；ポリアミド樹脂類；イミダゾール類；ジシアンジアミド類；三弗化硼素錯化合物類、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ドデシニル無水琥珀酸、無水ピロメリット酸、無水クロレン酸等のような無水カルボン酸類；アルコール類；フェノール類；カルボン酸類；アルミニウム又はジルコニウムのジケトン錯化合物等の化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。また、硬化剤も単独でも2種以上併用してもよい。

【0099】

エポキシ樹脂の硬化剤を使用する場合、その使用量はエポキシ樹脂100重量部に対し、0.1~300重量部の範囲である。

【0100】

エポキシ樹脂の硬化剤としてケチミンを用いることができる。ケチミンは、水分のない状態では安定に存在し、水分によって一級アミンとケトンに分解され、生じた一級アミンがエポキシ樹脂の室温硬化性の硬化剤となる。ケチミンを用いると1液型の組成物を得ることができる。このようなケチミンとしては、アミン化合物とカルボニル化合物との縮合反応により得ることができる。

【0101】

ケチミンの合成には公知のアミン化合物、カルボニル化合物を用いればよいが

、たとえばアミン化合物としてはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1, 3-ジアミノブタン、2, 3-ジアミノブタン、ペンタメチレンジアミン、2, 4-ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン、p-フェニレンジアミン、p, p'-ビフェニレンジアミンなどのジアミン；1, 2, 3-トリアミノプロパン、トリアミノベンゼン、トリス（2-アミノエチル）アミン、テトラ（アミノメチル）メタンなどの多価アミン；ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミンなどのポリアルキレンポリアミン；ポリオキシアルキレン系ポリアミン； γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノシラン；などが使用されうる。また、カルボニル化合物としてはアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ジエチルアセトアルデヒド、グリオキサール、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類；シクロペンタノン、トリメチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、トリメチルシクロヘキサノン等の環状ケトン類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソプロピルケトン、ジブチルケトン、ジイソブチルケトン等の脂肪族ケトン類；アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸メチルエチル、ジベンゾイルメタン等の β -ジカルボニル化合物；などが使用できる。

【0102】

ケチミン中にイミノ基が存在する場合には、イミノ基をスチレンオキサイド；ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル；グリシジルエステルなどと反応させてもよい。これらのケチミンは、単独で用いてもよく、二種類以上を併用して用いてもよく、エポキシ樹脂100重量部に対し、1～100重量部使用され、その使用量はエポキシ樹脂およびケチミンの種類によって異なる。

【0103】

本発明のシーリング材には、シーリング材又は硬化物の諸物性の調整を目的として、必要に応じて各種添加剤を添加してもよい。このような添加物の例としては、たとえば、難燃剤、硬化性調整剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、溶剤、防かび剤などがあげられる。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0104】

本発明のシーリング材は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空气中の湿気により硬化する1成分型として調製することも可能であり、硬化剤として別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調製することもできる。

【0105】

前記シーリング材が1成分型の場合、すべての配合成分が予め配合されるため、水分を含有する配合成分は予め脱水乾燥してから使用するか、また配合混練中に減圧などにより脱水するのが好ましい。前記シーリング材が2成分型の場合、反応性ケイ素基を有する重合体を含有する主剤に硬化触媒を配合する必要がないので配合剤中には若干の水分が含有されていてもゲル化の心配は少ないが、長期間の貯蔵安定性を必要とする場合には脱水乾燥するのが好ましい。

【0106】

脱水、乾燥方法としては粉状などの固状物の場合は加熱乾燥法、液状物の場合は減圧脱水法または合成ゼオライト、活性アルミナ、シリカゲルなどを使用した脱水法が好適である。また、イソシアネート化合物を少量配合してイソシアネート基と水とを反応させて脱水してもよい。かかる脱水乾燥法に加えてメタノール、エタノールなどの低級アルコール；*n*-プロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのアルコキシシラン化合物を添加することにより、さらに貯蔵安定性は向上する。

【0107】

脱水剤、特にビニルトリメトキシシランなどの水と反応し得るケイ素化合物の使用量は反応性ケイ素基を有する重合体100重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部の範囲が好ましい。

【0108】

本発明のシーリング材は弾性シーラントとして特に有用であり、建造物、船舶、自動車、道路などの密封剤として使用しうる。シーリング材の施工においては、必要に応じてプライマーを使用することができ、特にポリイソブチレン系シーリング材の場合、シリコン系のプライマーが好ましい。

【0109】

【実施例】以下に、本発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。下記実施例および比較例中「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を表す。また、「トリアミン」とは、ペンタメチルジエチレントリアミンをいい、「数平均分子量」および「分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、GPCカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの（shodex GPC K-804；昭和電工（株）製）、GPC溶媒としてクロロホルムを用いた。また、実施例及び比較例には表面に防汚処理がされた板ガラスであるピルキントン（Pilkington）社製、アクティブガラス（Active Glass）を用いた。

【0110】

（合成例1）

攪拌機付きの250Lの反応釜に、CuBr（923.3g、6.44mol）を仕込み、反応釜内を窒素シールした後、アセトニトリル（6671g）を加え、65℃で15分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル（22.0kg）、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル（1931.2g、5.36mol）、アセトニトリル（3000g）、トリアミン（44.8mL、214.6mmol）を加え、反応を開始した。80℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル（88.0kg）を連続的に滴下した。アクリル酸ブチルの滴下途中にトリアミン（17

9. 2 mL、859.5 mmol) を追加した。引き続き 80℃ で加熱攪拌後、1, 7-オクタジエン (15.847 kg)、トリアミン (672.0 mL、3.21 mol) を添加し、さらに 80℃ で 10 時間加熱攪拌を続けることにより、重合体を含む反応混合物を得、さらにこの反応混合物の揮発分を減圧留去することによりアルケニル基末端重合体を得た。

【0111】

攪拌機付きの 250 L の反応釜に得られたアルケニル基末端重合体 (100 kg)、メチルシクロヘキサン (100 kg)、吸着剤 (各 2 kg、協和化学製、キョーワード 500 SH、キョーワード 700 SL) を仕込み、酸素/窒素混合ガス雰囲気下で 150℃、2 時間加熱攪拌し固体分を分離して重合体を得た。

【0112】

還流管付 10 L セパラブルフラスコに、この重合体 (3.2 kg)、酢酸カリウム (74.1 g)、N, N-ジメチル酢酸アミド (3.2 L) を仕込み、窒素気流下 100℃ で 8 時間加熱攪拌した。加熱減圧下で N, N-ジメチル酢酸アミドを除去した後、トルエンで希釈した。トルエンに不溶な固体分 (KBr および余剰な酢酸カリウム) を活性アルミナカラムで濾過した。ろ液の揮発分を減圧留去することにより重合体を得た。

【0113】

還流管付 10 L セパラブルフラスコに、この重合体 (3 kg)、吸着剤 (1800 g、協和化学製、キョーワード 500 SH、キョーワード 700 SL)、キシレン (1.5 L) を仕込み、窒素気流下 130℃ で 5.0 時間加熱攪拌した。吸着剤を濾過により除去した後、ろ液を減圧留去することにより重合体を得た。

【0114】

2 L 反応容器にこの重合体 (1300 g)、ジメトキシメチルヒドロシラン (58.5 mL)、オルトギ酸メチル (17.3 mL)、および 0 価白金の 1, 1, 3, 3-テトラメチルー 1, 3-ジビニルジシロキサン錯体を仕込んだ。なお、白金触媒の使用量は重合体 1 kg に対し白金換算で 30 mg。100℃、3.5 h 加熱反応させた後、混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端ビニル系重合体 (重合体 P1) を得た。得られた重合体の数平均分子量は GP

C測定（ポリスチレン換算）により27000、分子量分布は1.4であった。重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、1.8個であった。

【0115】

（合成例2）

攪拌機、ジャケット付きの250L反応機にCuBr（1.11kg）を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル（5.0kg）を加え、ジャケットに温水を通水し70℃で15分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル（6.6kg）、アクリル酸エチル（9.5kg）、アクリル酸メトキシエチル（7.8kg）及び2,5-ジブロモアジピン酸ジエチル（3.09kg）とアセトニトリル（5.0kg）の混合物を加え、さらに70℃で30分程度攪拌した。これにトリアミンを加え、反応を開始した。反応途中トリアミンを適宜添加し、内温70から80℃程度で重合を行った。重合工程で使用したトリアミン総量は45gであった。反応開始から4時間後に80℃で減圧下、加熱攪拌することにより未反応のモノマー、アセトニトリルを脱揮した。濃縮物にアセトニトリル（29.9kg）、1,7-オクタジエン（28.4kg）、トリアミン（446g）を添加して6時間攪拌を続けた。混合物を80℃で減圧下、加熱攪拌することによりアセトニトリル、未反応の1,7-オクタジエンを脱揮させ、濃縮した。濃縮物にトルエン（120kg）を加え、重合体を溶解させた。重合体混合物中の固体銅をバグフィルター（HAYWARD製、公称濾布孔径1μm）によりろ過した。ろ液にキョーワード500SH（協和化学製：共重合体100重量部に対して2重量部）、キョーワード700SL協和化学製：共重合体100重量部に対して2重量部）を添加し、酸素窒素混合ガス雰囲気下（酸素濃度6%）で120℃、2時間加熱攪拌した。混合物中の不溶分をろ別した。ろ液を濃縮し、共重合体を得た。共重合体を180℃で12時間加熱脱揮（減圧度10torr以下）することにより共重合体中からBr基を脱離させた。

【0116】

共重合体にトルエン（共重合体100重量部に対して100重量部）、キョーワード500SH（協和化学製：共重合体100重量部に対して2重量部）、キ

ヨーワード700SL協和化学製：重合体100重量部に対して2重量部）、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（Irganox 1010；チバスペシャリティケミカルズ0.05部）を添加し、酸素窒素混合ガス雰囲気下（酸素濃度6%）で130℃、4時間加熱攪拌した。混合物中の不溶分をろ別した。ろ液を濃縮し、アルケニル基末端共重合体（アルケニル末端ポリ（アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸メトキシエチル）の共重合体を得た。

【0117】

この共重合体の数平均分子量は18000、分子量分布は1.1であった。共重合体1分子あたりに導入された平均のアルケニル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、1.9個であった。

【0118】

攪拌機、ジャケット付きの140L反応機耐圧反応容器にこの共重合体（76kg）、ジメトキシメチルヒドロシラン（1.9kg）、オルトギ酸メチル（0.94kg）、および0価白金の1,1,3,3-テトラメチルー1,3-ジビニルジシロキサン錯体のキシレン溶液（共重合体1kgに対して白金として10mg）を仕込んだ。混合物を窒素雰囲気下、100℃で2時間加熱攪拌した。混合物の揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端ビニル系共重合体（重合体P2）を得た。得られた共重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により19000、分子量分布は1.2であった。重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、1.8個であった。

【0119】

（実施例1）合成例1で得られた重合体（P1）100部に対して、膠質炭酸カルシウム（白石工業製「白艶華CCR」、平均粒子径0.08μm）150部、重質炭酸カルシウム（丸尾カルシウム製「ナノックス25A」）20部、二酸化チタン（石原産業株式会社製「タイペークR-820」）10部、可塑剤としてジイソデシルフタレート（DIDP）60部、アマイドワックス系タレ防止材（楠本化成製「デイスパロン6500」）2部、老化防止剤（三共製「サノールLS-765」）、紫外線吸収剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製「チヌ

ピン 213」) 1部を配合し、プラネタリーミキサーを用いて真空ポンプにて脱揮しながら充分混合した後、更に、貯蔵安定性改良剤としてビニルトリメトキシシランを2部、接着性付与剤としてγ-(2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン1部を添加し、硬化触媒(ジブチル錫ジアセチルアセトナート) 2部を添加して脱泡しながら攪拌混合してシーリング材組成物を作製した。

【0120】

このシーリング材を長さ50mm、幅50mm、厚さ5.6mmの防汚処理がされた板ガラスであるアクティブガラスの上にプライマーを使用せずに型枠を用いて長さ40mm、幅5~6mm、厚さ10mmの直方体形状になるように接着させた。この後、23℃で4日さらに50℃で4日養生した。この試験片をサンシャインウエザオメーター中でシーリング材が接着されていないガラス面から光を照射した。なお、サンシャインウエザオメーターにおけるブラックパネル温度は63℃、水スプレーは120分毎に18分である。

【0121】

一定時間毎に試験片をサンシャインウエザオメーターから取り出し耐候接着性を評価した。評価方法は試験片の長手方向の端部の接着面を一部刃物で剥がし剥がした部分から手で長手方向に剥がし、シーリング材の破断状況を観察することによって行なった。ガラスとの界面で剥離する場合を界面剥離、シーリング材自体が破断する場合を凝集破壊とした。接着性が優れる場合は凝集破壊となる。結果を表1に示す。

【0122】

(実施例2)

可塑剤をDIDP60部にかえてアクリル重合体系可塑剤(東亜合成製「UP1020」)80部にかえた以外は実施例1と同様に試験片を作成し耐候接着性の評価を行なった。結果を表1に示す。

【0123】

(実施例3)

反応性ケイ素基を有するアクリル系重合体として合成例1で得られた重合体(P1)にかえて合成例2で得られた重合体(P2)を用いた以外は実施例2と同様

に試験片を作成し耐候接着性の評価を行なった。結果を表1に示す。

【0124】

(実施例4)

反応性ケイ素基を有する重合体シーリング材として反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系シーリング材である横浜ゴム（株）製ポリイソブチレン系シーラント材「マイレックス-Z（MILEX-Z）」を用い、プライマーとして同社製No. 85を用い、実施例1と同様に試験片を作成し耐候接着性の評価を行なった。結果を表1に示す。

【0125】

(実施例5)

反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系シーリング材としてサンスター技研（株）製ポリイソブチレン系シーラント材「ペンギンシール7000」を用い、プライマーとしてシリコーン樹脂系プライマーである東レダウコーニング（株）製「D-2」を用い、実施例4と同様に試験片を作成し耐候接着性の評価を行なった。結果を表1に示す。

【0126】

(比較例1)

反応性ケイ素基を有する重合体シーリング材として反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン系シーリング材であるメルツ社（スイス）社製シーラント材「VG30」を用い、プライマーを用いずに、実施例1と同様に試験片を作成し耐候接着性の評価を行なった。結果を表1に示す。

【0127】

(比較例2)

プライマーとしてイソシアネート系プライマーであるセメダイン（株）製「MP-1000」を用いた他は、比較例1と同様に試験片を作成し耐候接着性の評価を行なった。結果を表1に示す。

【0128】

【表1】

例	シーリング材種類	プライマー有無	サンシャイン暴露時間					
			0	120h	240h	360h	480h	600h
実施例1	アクリル系	無	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	界面剥離
実施例2	アクリル系	無	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊
実施例3	アクリル系	無	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊
実施例4	飽和炭化水素系	有	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊
実施例5	飽和炭化水素系	有	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊
比較例1	ポリオキシアルキレン系	無	凝集破壊	界面剥離	界面剥離	—	—	—
比較例2	ポリオキシアルキレン系	有	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	界面剥離	—	—

表から明らかなように、非シリコーン系シーリング材である本発明のシーリング材は、防汚処理がなされた透明材料に用いても優れた耐候接着性を示すことがわかる。

【0129】

【発明の効果】 本発明のシーリング材は被シール材料の汚染をおこすことが

ない非シリコーン系シーリング材であって、防汚処理がなされたガラスなどの透明材料のシーリングに用いた場合、耐候接着性にすぐれ透明材料とシーリング材が界面において剥離しにくいという効果を有する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 被シール材料の汚染をおこすことがない非シリコン系シーリング材であって、防汚処理がなされたガラスなどの透明材料のシーリングに用いた場合、光によって劣化しにくい耐候接着性にすぐれたシーリング材を提供すること。

【解決手段】 表面に防汚作用を有する材料層が設けられている透明材料と組み合わせて用いられるシーリング材であって、反応性ケイ素基を有するアクリル系又は飽和炭化水素系の重合体からなることを特徴とするシーリング材。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-302825
受付番号	50201562748
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成14年10月18日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年10月17日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 0 2 8 2 5

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 9 4 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社